



**Воронин Михаил Александрович**

**САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НОВЫХ  
ДИКАТИОННЫХ ПАВ, СОДЕРЖАЩИХ ПИРИМИДИНОВЫЙ  
ФРАГМЕНТ**

02. 00. 04 – физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Казань - 2010

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

**Захарова Люция Ярулловна**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

**Галкин Владимир Иванович**

доктор технических наук, профессор

**Крупин Stanisлав Васильевич**

Ведущая организация:

**ГОУ ВПО «Саратовский государственный  
университет им. Н. Г. Чернышевского»**

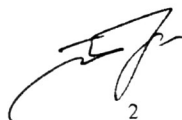
Защита состоится «30» марта 2010 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Электронный вариант автореферата размещен на сайте Казанского государственного технологического университета. [www.kstu.ru](http://www.kstu.ru).

Автореферат разослан «26» февраля 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

  
2

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000624361

Третьякова А. Я.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Поверхностно-активные вещества (ПАВ) находят широкое практическое применение, в том числе, в биотехнологиях, синтезе наночастиц, генной терапии, создании защитных покрытий, наноконтейнеров, биомиметических каталитических и сенсорных систем и пр. Использование растворов ПАВ в этих случаях связано с их поверхностной активностью, способностью к самоорганизации на границах раздела фаз и в объеме раствора, а также к солюбилизации широкого круга органических соединений. Эффективность технологических решений во многом определяется оптимальным выбором структуры и концентрации ПАВ. В связи с этим создание новых типов ПАВ, исследование их поверхностной активности, агрегирующей и солюбилизующей способности является актуальным направлением современной физической химии. В настоящее время существует огромное разнообразие амфифильных молекул, однако развитие науки и практики требует расширения информационной базы, выдвигает новые требования к амфифильным молекулам, среди которых следующие: создание экологически чистых ПАВ, снижение концентраций компонентов и повышение биосовместимости ПАВ. Для создания организованных систем, удовлетворяющих этим критериям, нами выбраны в качестве объектов исследования дикатионные ПАВ, содержащие пиримидиновый фрагмент. Кроме того, использование смешанных систем, включающих добавки полимеров и/или ионов металлов, позволяет расширить спектр межмолекулярных взаимодействий, морфологических структур, а также существенно снизить концентрационный порог агрегации.

Исследование растворов ПАВ является важнейшим фундаментальным направлением физической химии. С этой точки зрения систематические исследования новых ПАВ при широком варьировании их структуры служат инструментом для установления зависимости свойств растворов ПАВ и их функциональной активности (солюбилизующей, каталитической и пр.) от химической структуры. Изучение гомологических серий новых ПАВ позволяет выявить роль отдельных структурных фрагментов и внести новый вклад в теорию растворов. Биомиметический характер организованных систем на основе амфифильных соединений позволяет оценивать полученные в этой области результаты с точки зрения развития представлений об элементарных механизмах взаимодействия и функционирования прототипов ПАВ – природных амфифильных соединений – липидов. Процесс переноса фосфорильной группы, изученный в работе, является важнейшей биохимической реакцией, которая играет ключевую роль в метаболических циклах. Вышесказанное обуславливает актуальность и научную значимость исследования.

Работа выполнена в рамках приоритетных направлений развития науки, технологии и техники в РФ, утвержденных президентом Российской Федерации, Пр. 842 от 21.05.06.

**Цель работы** заключается в установлении закономерностей изменения агрегирующей способности дикатионных пиримидинсодержащих ПАВ и их каталитического эффекта в реакции гидролиза эфиров кислот фосфора при систематическом варьировании молекулярной структуры ПАВ (гидрофобность, наличие и размер цикла, природа противоиона, строение спейсера).

### **Научная новизна работы.**

1. Впервые комплексом физико-химических методов определены количественные параметры, характеризующие агрегацию дикатионных пиримидинсодержащих ПАВ: значения критической концентрации мицеллообразования, размеры агрегатов, степень связывания противоионов и поверхностный потенциал при варьировании гидрофобности, наличия и размера цикла, природы противоиона, ароматичности и длины спейсера.
2. Установлена корреляция между химическим строением дикатионных пиримидинсодержащих ПАВ, их мицеллообразующими свойствами и каталитической активностью организованных систем в реакциях гидролиза эфиров кислот фосфора. Полученные кинетические данные использованы для установления надмолекулярной структуры агрегатов.

3. Установлено, что в реакциях переноса фосфорильной группы наряду с высоким каталитическим эффектом пиридинисодержащих ПАВ, превышающим влияние обычных ПАВ, наблюдается аномальное замедление реакции в некоторых системах. Катализ в отличие от аномального ингибирования наблюдается при переходе от болаформного к геминальным ПАВ, при введении углеводородного радикала в пириридиновый фрагмент и при переходе от тозилат- к бромид-ионам.

4. Сформированы новые мицеллярные системы на основе индивидуальных дикатионных амфифилов и бинарных систем с полиэтиленгликолем, обладающие способностью направленно регулировать скорость гидролиза фосфонатов в широком диапазоне: от ингибирования до ускорения более трех порядков.

**Методы исследования.** В работе использованы методы кондуктометрии, тензиометрии, потенциометрии, динамического светорассеяния, ЯМР-спектроскопии, спектроскопии, диализометрии, вискозиметрии, электронной и атомно-силовой микроскопии.

**Практическая значимость.** Установление корреляции между химической структурой ПАВ и свойствами мицеллярных систем позволяет направленно регулировать агрегационную и каталитическую активность амфифилов, получать агрегаты заданного размера и формы. Это имеет большое значение в случае практического использования ПАВ для создания катализаторов, наноконтейнеров, защитных покрытий.

Эфиры кислот фосфора являются биологически-активными соединениями и широко востребованы в практике в качестве лекарственных препаратов, пестицидов и т.д. Поэтому проблема регулирования их реакционной способности с целью стабилизации или, напротив, утилизации токсичных остатков, имеет важную практическую направленность.

**На защиту выносятся:**

1. Оценка мицеллообразующих свойств и количественных характеристик агрегатов дикатионных пиридинисодержащих ПАВ при переходе от болаформных к геминальным ПАВ; при введении углеводородного радикала в пириридиновый фрагмент; при переходе от ациклических к макроциклическим ПАВ; при переходе от бромид- к тозилат-ионам.

2. Результаты измерения кинетики гидролиза эфиров фосфовых кислот в мицеллярных растворах дикатионных пиридинисодержащих ПАВ при варьировании строения молекулярных фрагментов: головных групп, спейсеров и гидрофобных радикалов.

3. Результаты поэтапного наращивания каталитического эффекта в ряду самоорганизующихся систем индивидуальные пиридинисодержащие дикатионные ПАВ → бинарные системы ПАВ - полиэтиленгликоль → тройные системы ПАВ - полиэтиленгликоль -  $\text{La(III)}$ .

4. Корреляция между химическим строением ПАВ, надмолекулярной структурой агрегатов и каталитической активностью систем в реакции гидролиза эфиров кислот фосфора.

**Апробация работы.** Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Саратов, 2003 г.); IV International Summer School "Supramolecular systems in chemistry and biology" (Туалсе, 2008 г.); XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 2009 г.); V International symposium "Design and synthesis of supramolecular architectures" (Казань, 2009 г.); VII Международной научной конференции "Лиотропные жидкие кристаллы и наноматериалы" (Иваново, 2009 г.); Всероссийской конференции по органической химии (Москва, 2009 г.); Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2007 - 2009 гг.).

**Публикации.** Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 5 статьях (4 в рекомендованных ВАК РФ изданиях) и тезисах докладов на конференциях.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы (198 ссылок на публикации, отечественных и зарубежных авторов). Общий объем диссертации составляет 171 страницу, включает 20 таблиц, 117 рисунков и 8 схем.



**Личный вклад автора.** Экспериментальные данные, приведенные в диссертационной работе, получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор выражает благодарность сотрудникам ИОФХ им. А. Е. Арбузова н.с. Валеевой Ф. Г. за постоянное внимание и всестороннюю поддержку, с.н.с. Семенову В. Э. за предоставление пиридинсодержащих ПАВ, с.н.с. Сякаеву В.В., зав. лаб. Латыпову Ш.К. за помощь в проведении ЯМР эксперимента и обсуждении полученных результатов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована основная цель диссертационной работы, поставлены задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость.

Первая глава содержит обзор литературы по свойствам и каталитической активности организованных систем на основе димерных ПАВ. Особое внимание уделено влиянию структуры отдельных молекулярных фрагментов ПАВ на агрегационную активность и каталитические свойства. Анализ имеющихся литературных данных выявил необходимость систематических исследований новых типов ПАВ при широком варьировании их структуры, что могло бы послужить инструментом для установления зависимости свойств димерных ПАВ и их функциональной активности (солубилизирующей, каталитической и пр.) от химической структуры.

Во второй главе приведены физико-химические характеристики соединений и способы их получения, описание методов исследования, анализ теоретических моделей, применяемых для интерпретации экспериментальных данных, расчет погрешностей измерения.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследования новых катионных ПАВ димерной структуры, содержащих природный (пиридиндиновый) фрагмент в спейсере. Проведено варьирование структуры отдельных фрагментов: длины и положения алкильных радикалов, строения спейсера, наличия и размера макроцикла в составе спейсера, природы противоиона. Выполнены исследования в двух направлениях: оценка параметров, характеризующих самоорганизацию соединений, и измерение кинетики гидролиза эфиров кислот фосфора для оценки каталитического эффекта мицеллярных систем. Одним из подходов к созданию супрамолекулярных каталитических систем, развиваемых в наших работах, является метод поэтапного дизайна, который заключается в поступательном наращивании каталитического эффекта за счет подключения к индивидуальным растворам амфифильных соединений строительных блоков, обладающих собственной способностью к самоорганизации, взаимодействию по принципу «гость-хозяин», а также гомогенно-каталитическими свойствами. Поэтому наряду с индивидуальными растворами пиридинсодержащих ПАВ изучены их бинарные системы с полиэтиленимином (ПЭИ) и классическими ПАВ, а также тройные системы пиридинсодержащие ПАВ/ПЭИ/La(III).

Основной метод исследования кинетики реакции – спектрофотометрия. Для установления факторов, определяющих каталитический эффект, кинетические данные проанализированы в рамках псевдофазной модели с использованием уравнений (1) и (2):

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_w + k_{\text{cat}} K_S C}{1 + K_S C} \quad (1),$$

где  $k_w$ ,  $k_{\text{cat}}$  ( $\text{с}^{-1}$ ) – константы скорости псевдопервого порядка в водной фазе и каталитическом комплексе, соответственно;  $K_S$  ( $\text{M}^{-1}$ ) – приведенная константа связывания субстрата;  $C$  ( $\text{M}$ ) – концентрация агрегированного ПАВ.

$$k'_{\text{obs}} = \frac{k_{2w} + (k_{2m} / \sqrt{K_S K_{\text{nu}}}) C}{(1 + K_S C)(1 + K_{\text{nu}} C)} \quad (2),$$

где  $k'_{\text{obs}}$  ( $\text{M}^{-1} \text{с}^{-1}$ ) – константа скорости второго порядка, полученная при делении наблюдаемой константы скорости псевдопервого порядка  $k_{\text{obs}}$  на общую концентрацию нуклео-

фила;  $k_{2,w}$  и  $k_{2,m}$  ( $M^{-1} c^{-1}$ ) - константы скорости второго порядка в водной и мицеллярной псевдофазах соответственно;  $K_S$ ,  $K_{Nu}$  ( $M^{-1}$ ) - константы связывания субстрата и нуклеофила;  $V$  ( $M^{-1}$ ) - молярный объем ПАВ;  $C$  ( $M$ ) - концентрация ПАВ за вычетом критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Амфифильные соединения - ПАВ выбраны, исходя из их способности формировать агрегаты и связывать органические соединения по солубилизационному механизму, изменяя их реакционную способность. С точки зрения катализа использование ПАВ обеспечивает вклад мицеллярного катализа. В качестве полимерной компоненты использованы полиэтиленимины с молекулярной массой 50000 (ПЭИ) и 25000 (ПЭИ<sub>2</sub>). Макромолекулы участвуют в агрегации, способствуя формированию мицелл, иммобилизованных на полимерной матрице, а также принимают участие в связывании реагентов по сорбционному механизму. Полиэтиленимин, содержащий аминогруппы, был использован для обеспечения вклада общесоснового катализа при гидролизе эфиров кислот фосфора. В качестве компонентов супрамолекулярных систем применяли также соли лантана, которые способны катализировать реакции нуклеофильного замещения у атома фосфора по механизму электрофильного катализа. Таким образом, использование метода поэтапного дизайна позволяет формировать каталитические системы комплексного действия и осуществлять контроль реакционной способности в широком диапазоне, от ингибирования до катализа.

#### Пиримидинсодержащие ПАВ ациклической структуры

В рамках диссертационной работы исследованы пиримидинсодержащие ПАВ макроциклической структуры (пиримидинофаны - ПФ) и их ациклические пиримидинсодержащие (АП) аналоги с бромид- (АПБ) и тозилат- (АПТ) противоионами. Это позволило выявить роль макроцикла, в том числе, наличия полости в процессах самоорганизации, катализа и взаимодействиях по типу «гость-хозяин». В первой части работы представлены результаты изучения ациклических ПАВ при варьировании их структурных фрагментов.

**Влияние гидрофобности пиримидинсодержащих ПАВ на агрегацию и каталитические свойства. Сравнение болаформных и геминальных ПАВ**

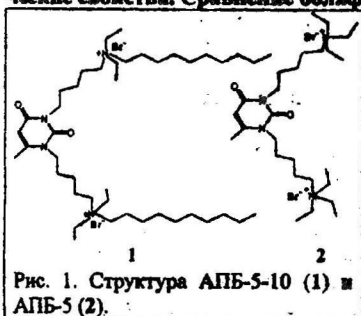


Рис. 1. Структура АПБ-5-10 (1) и АПБ-5 (2).

Одним из наиболее значительных факторов, определяющих поведение ПАВ в водных растворах, является гидрофобность молекул. Поэтому нами проведено сравнение болаформных ПАВ, имеющих две головные группы, соединенные спейсером, включающим пиримидиновый фрагмент, и геминальных аналогов, головные группы которых имеют дополнительно два алкильных радикала (рис. 1). На рис. 2. представлены тензиометрические данные для индивидуальных растворов АПБ-5-10 и бинарных систем АПБ-5-10/ПЭИ. Наличие четко выраженных переломов в координатах  $\gamma$ -lgC для АПБ-5-10 свидетельствует об образовании агрегатов как в индивидуальных растворах (ККМ 0.003 М), так и в бинарной системе АПБ-5-10-ПЭИ (критическая концентрация агрегации, ККА составляет 0.0006М).

Значительное снижение критической концентрации при добавках ПЭИ (табл.1) указывает на высокое взаимное сродство компонентов и является аргументом в пользу образования смешанных агрегатов АПБ-5-10 и ПЭИ. Такое поведение не является обычным для пар катионных ПАВ и нейтральных полимеров или слабых катионных полиэлектролитов

\* первая цифра в обозначении ПАВ обозначает количество метиленовых групп, присоединенных к пиримидиновому фрагменту с каждой стороны; вторая цифра - количество углеродных атомов алкильного радикала у головных групп ПАВ, цифра в скобках - количество углеродных атомов алкильного радикала в пиримидиновом фрагменте

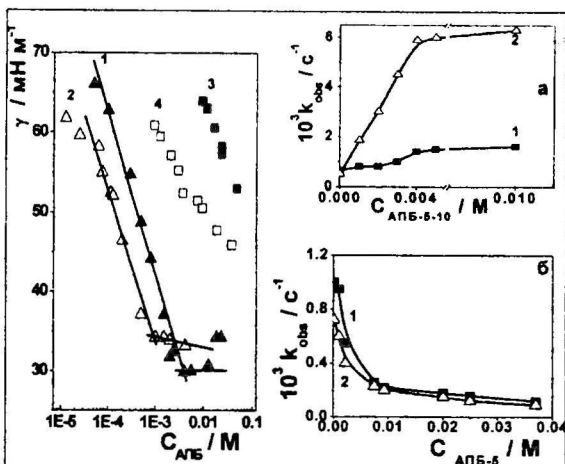


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения для индивидуального раствора АПБ-5-10 (1) и бинарной системы АПБ-5-10/ПЭИ (0.05 М ПЭИ) (2); индивидуального раствора АПБ-5 (3) и бинарной системы АПБ-5/ПЭИ (0.05 М ПЭИ) (4); 25°C.

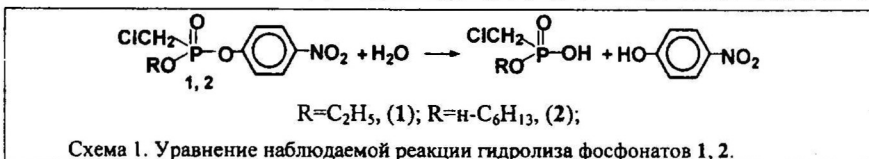
Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза 1 (1) и 2 (2) от концентрации АПБ в бинарных системах АПБ-5/ПЭИ (а) и АПБ-5-10/ПЭИ (б); (0.05 М ПЭИ, рН 10.5) (б); 25°C.

тов, к которым относится небуферированный раствор ПЭИ. В случае болаформного аналога, не удалось зафиксировать критических точек. В то же время наблюдается значительное снижение поверхностного натяжения с ростом концентрации АПБ-5 (рис.2). Нельзя исключить формирования агрегатов в области более высоких концентраций, которые не были достигнуты по экспериментальным причинам.

Пролить свет на этот вопрос может исследование каталитического эффекта растворов АПБ (схема 1). В индивидуальной системе АПБ-5-10 влияние ПАВ зависит от гидрофобности субстратов. Для фосфоната 2 наблюдается ускорение реакции примерно в 4 раза по сравнению с водным раствором. В бинарной системе АПБ-5-10-ПЭИ происходит ускорение реакции обоих субстратов.

Таблица 1. Значения ККМ ациклических дикатионных ПАВ.

ПАВ	АПБ-5	АПБ-5/ПЭИ	АПБ-5-10	АПБ-5-10/ПЭИ	АПБ-5-16	АПТ-5-16	ЦТАБ	ЦТАТ
ККМ (мМ)	-	-	2.5	0.6	0.4	0.13	0.8	0.22



Каталитический эффект для более гидрофобного фосфоната 2 достигает одного порядка по сравнению с водным раствором ПЭИ (рис. 3а). В системах на основе АПБ-5, как в индивидуальном растворе, так и в бинарной системе АПБ-5/ПЭИ (рис. 3б) наблюдается ингибирование реакции. При этом практически отсутствует влияние гидрофобности субстратов на ингибирующую активность. Вместе с тем, наличие значительного эффекта (25-кратное замедление реакции с ростом концентрации ПАВ) и форма кинетических зависимостей с тенденцией выхода на плато указывают на перенос реакции из массы раствора в каталитический комплекс. Кинетические данные являются косвенным аргументом в пользу формирования агрегатов в системах на основе АПБ-5. Наличие ингибирующего эффекта в реакции гидролиза и нивелирование гидрофобности субстратов является необычным для растворов катионных ПАВ. Вероятно, упаковка молекул АПБ-5 в процессе самоорга-

низации приводит к экранированию положительного заряда аммонийной группы, в отличие от АПБ-5-10.

### Самоорганизация и каталитическая активность ациклических болаамфифилов с различными противоионами: бромид- и тозилат-ионом

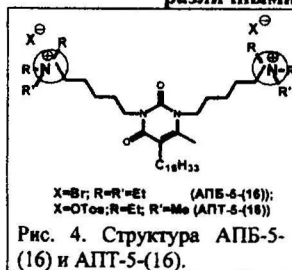


Рис. 4. Структура АПБ-5-(16) и АПТ-5-(16).

В рамках диссертационной работы изучена самоорганизация новых катионных пиримидинсодержащих болаамфифилов с цетильным радикалом в пиримидиновом фрагменте с различными противоионами: бромид-ионом (АПБ-5-(16)) и тозилат-ионом (АПТ-5-(16)) (рис. 4), а также их каталитический эффект в реакциях гидролиза эфиров фосфоновых кислот. Изучение этих систем позволяет а) оценить влияние гидрофобности соединений путем введения алкильного радикала не в головные группы ПАВ, а за счет гидрофобизации урацилового фрагмента спейсера; б) оценить влияние природы противоиона; в) сравнить полученные

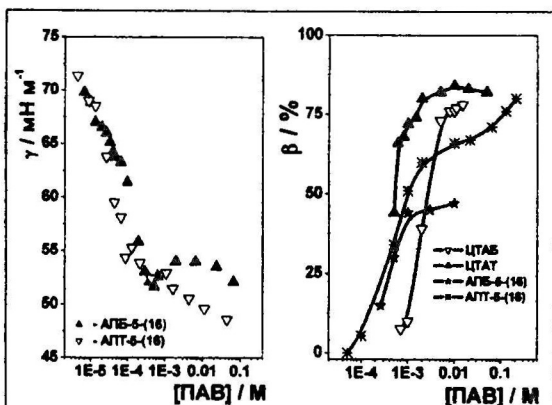


Рис. 5. Изотермы поверхностного натяжения растворов АПБ-5-(16) и АПТ-5-(16); На вставке: данные потенциометрического титрования растворов АПБ-5-(16) с использованием Вг-селективного электрода; 25°C.

Рис. 6. Зависимость степени связывания противоионов АПБ-5-(16), ЦТАБ (потенциометрическое титрование; 25°C), АПТ-5-(16) и ЦТАТ (измерение коэффициента самодиффузии; 30°C) от концентрации амфифилов.

данные с соответствующими характеристиками классических катионных ПАВ с таким же алкильным радикалом: цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ) и цетилтриметиламмоний тозилатом (ЦТАТ). Значения ККМ АПБ-5-(16) и АПТ-5-(16) лишь немного ниже, чем ККМ обычных ПАВ ЦТАБ и ЦТАТ (рис. 5, табл. 1), возможно, вследствие неблагоприятного стерического фактора и/или низкой степени связывания противоионов. Это обуславливает электростатическое отталкивание головных групп и препятствует снижению ККМ. Степень связывания противоионов  $\beta$  составляет 0.40 в случае АПБ-5-(16) и 0.80 в случае ЦТАБ (рис. 6).

В работе проведено сравнение каталитического эффекта систем на основе АПБ-5-(16) и АПТ-5-(16) с влиянием обычных ПАВ ЦТАБ и ЦТАТ (рис. 7 и 8). В присутствии АПБ-5-(16) наблюдается ускорение реакции гидролиза фосфонатов 1 и 2. Наблюдаемая константа скорости гидролиза фосфоната 2 в растворах ЦТАБ и АПБ-5-(16) имеют сопоставимые значения (максимальные величины отличаются в 1.3 раза), однако максимум зависимости  $k_{\text{обс}} \cdot C_{\text{АПБ-5-(16)}}$  находится в области более низких концентраций. Это связано с тем, что ККМ димерного ПАВ несколько ниже, чем ЦТАБ. Каталитический эффект данных систем в отношении менее гидрофобного фосфоната 1 различен: ускорение реакции составляет ~25 и 3 раза для ЦТАБ и АПБ-5-(16) соответственно. Характер концентрационной зависимости наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфонатов 1 и 2 в растворах АПТ-5-(16) отличается

от систем на основе обычных катионных ПАВ и АПБ-5-(16). Наблюдается инверсия каталитического эффекта (катализ/ингибирование) при изменении гидрофобности субстрата.

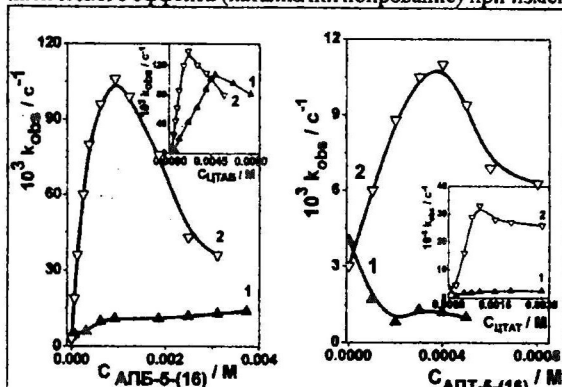


Рис. 7. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза 1 (1) и 2 (2) от концентрации АПБ-5-(16); 0,001 М NaOH; 25°C. На вставке представлена зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза 1 (1) и 2 (2) от концентрации ЦТАБ; 0,001 М NaOH; 25°C.

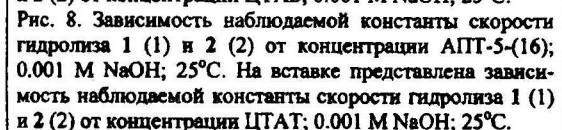


Рис. 8. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза 1 (1) и 2 (2) от концентрации АПТ-5-(16); 0,001 М NaOH; 25°C. На вставке представлена зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза 1 (1) и 2 (2) от концентрации ЦТАТ; 0,001 М NaOH; 25°C.

вующем связыванию противоионов. Значительный нескомпенсированный заряд, возникающий при концентрации выше ККМ в поверхностном слое агрегатов АПТ-5-(16), может приводить к сильной поляризации молекул воды в сольватных оболочках головных групп и генерированию гидроксид-ионов, а также сопряженных с ними гидроксоний катионов, вызывающих подкисление раствора.

#### Пиримидинофаны, содержащие пентаметиленовые цепочки у пиримидинового фрагмента. Роль алкильного радикала в урациловом фрагменте

Нами изучены водные растворы пиримидинофанов (ПФ), содержащих два (ПФ-5-10) и три (ПФ-5-10-(10)) децильных радикала соответственно (рис. 9). Более низкое значение ККМ ПФ-5-10-(10) по сравнению с ПФ-5-10 (рис. 10, табл. 2), очевидно, обусловлено увеличением гидрофобности и изменением способа упаковки молекул. Методом динамического рассеяния света показано, что выше ККМ формируются крупные агрегаты с гидродинамическим радиусом  $R_h \approx 65-70$  нм (ПФ-5-10); 86-90 нм (ПФ-5-10-(10)). Большой размер агрегатов позволяет исключить формирование мицеллоподобных агрегатов и предположить ламеллярную упаковку молекул (Схема 2).

Таблица 2. Значения ККМ макроциклических дикатионных ПАВ ПФ-5.

ПАВ	ПФ-5-10	ПФ-5-10/ПЭИ	ПФ-5-10-(10)	ПФ-5-10-(10)/ПЭИ
ККМ (мМ)	0.85	0.65	0.09	0.006

В рамках кинетического эксперимента исследован каталитический эффект водных систем на основе ПФ в реакции гидролиза фосфонатов 1, 2 (схема 1). В системах на основе ПФ-5-10 (рис. 11 а,б) наблюдается незначительное влияние макроцикла на скорость процесса. В индивидуальном растворе ПФ-5-10 происходит замедление гидролиза прибли

Следует отметить низкую величину ускорения гидролиза фосфоната 2 (в 4 раза) и нетипичное для катионных ПАВ ингибирование щелочного гидролиза фосфоната 1. Причины такого отклонения от поведения типичных ПАВ были обнаружены при измерении pH растворов АПТ-5-(16) с увеличением его концентрации. В отличие от трех остальных ПАВ, в растворе АПТ-5-(16) при достижении ККМ наблюдается резкое снижение pH. В растворах АПБ-5-(16) и обычных ПАВ ЦТАБ и ЦТАТ значение pH раствора близко к нейтральному во всей области концентраций. В качестве одной из причин этого явления можно высказать предположение о пространственном затруднении, возникающем около головных групп АПТ-5-(16), препятст-

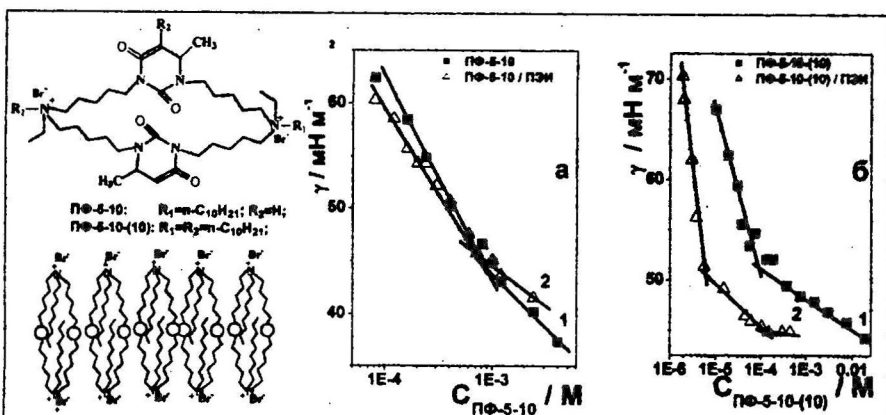


Рис. 9. Структура молекул ПФ-5-10 и ПФ-5-10-(10)

Схема 2. Схематичное изображение упаковки молекул ПФ-5-10 в вытянутой форме.

Рис. 10. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПФ-5-10 (а) в отсутствие (1) и в присутствии ПЭИ (2), и водных растворов ПФ-5-10-(10) (б) в отсутствие (1) и в присутствии ПЭИ (2); 0.05 М ПЭИ; 25°C.

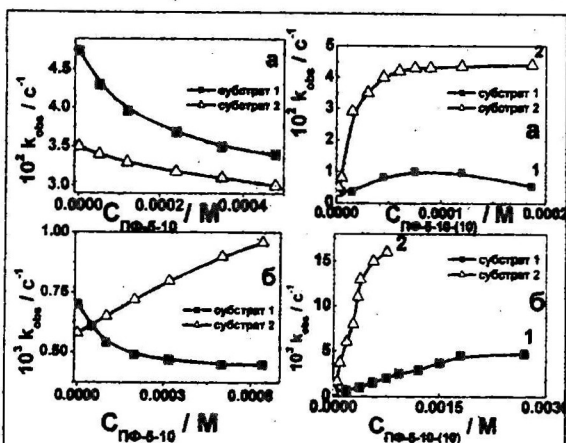


Рис. 11. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза 1 и 2 от концентрации ПФ-5-10 в индивидуальной системе ПФ-5-10 (0.01 М NaOH) (а); и бинарной системе ПФ-5-10/ПЭИ (0.05 М ПЭИ) (б); 25°C.

Рис. 12. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза 1 и 2 от концентрации ПАВ в индивидуальной системе ПФ-5-10-(10) (0.001 М NaOH) (а) и бинарной системе ПФ-5-10-(10)/ПЭИ (0.05 М ПЭИ) (б); 25°C.

фосфонатов, чем ансамбли ПФ-5-10 (рис. 12 а, б). В индивидуальных растворах макроцикла ПФ-5-10-(10) и в системе ПФ-5-10-(10)/ПЭИ наблюдается ускорение гидролиза обоих субстратов. Для этих систем соблюдаются все закономерности, характерные для мицеллярных растворов ПАВ: более высокие константы связывания и каталитический эффект

зительно в 1.3 раза для обоих субстратов. В системе ПФ-5-10/ПЭИ наблюдается слабое ингибирование гидролиза фосфоната 1 и такой же по величине (1.5-1.8 раз) каталитический эффект для гидролиза фосфоната 2. Ингибирующий эффект, хотя и незначительный по величине, является необычным результатом для катионных ПАВ и может объясняться следующими причинами: (а) низкой сольбилизирующей способностью агрегатов; (б) низким значением поверхностного потенциала из-за высокой степени связывания противоионов; (в) локализацией субстратов в гидрофобной части агрегатов, недоступной для гидроксид-ионов.

Система ПФ-5-10-(10) оказывает более значительное влияние на скорость гидролиза



для более гидрофобного фосфоната 2. Максимальный каталитический эффект (30-кратное ускорение) наблюдается для гидролиза фосфоната 2 в системе ПФ-5-10-(10)/ПЭИ. Результаты анализа кинетических данных (рис. 11 и 12) с использованием уравнения (1) приведены в табл. 3. Слабое влияние индивидуальных и смешанных систем на основе ПФ-5-10 не обусловлено низкой соллобилизирующей способностью агрегатов по отношению к реагентам: значения констант связывания обоих субстратов высоки и свидетельствуют о полном переносе фосфонатов в наноагрегаты. Наиболее вероятным является предположение о низкой величине поверхностного потенциала агрегатов, что согласуется с часто наблюдаемым ингибирующим эффектом неионных ПАВ в реакциях гидролиза фосфонатов.

Таблица 3. Результаты количественной обработки кинетических данных рис. 11, 12 в рамках псевдофазной модели с использованием уравнения (1)

Система	субстрат	$k_{\text{св}} (\text{с}^{-1})$	$K_d (\text{M}^{-1})$	$k_{\text{св}}/k_w$
ПФ-5-10	1	0.031	8200	0.7
ПФ-5-10	2	0.026	2900	0.8
ПФ-5-10/ПЭИ	1	0.0004	9300	0.6
ПФ-5-10/ПЭИ	2	0.0012	1360	2.1
ПФ-5-10-(10)	1	0.0007	4390	0.2
ПФ-5-10-(10)	2	0.0045*	7320	1.4
ПФ-5-10-(10)/ПЭИ	1	0.0062	250	10
ПФ-5-10-(10)/ПЭИ	2	0.0172	4840	33

\*значение с плато

Поскольку ансамбли ПФ-5-10-(10) продемонстрировали более высокую каталитическую активность, для них проведена модификация ионами La(III). В тройной системе ПФ-5-10-(10)/ПЭИ/La(III) наблюдается 5-кратное ускорение гидролиза фосфоната 2 вблизи ККМ по сравнению с системой ПФ-5-10-(10)/ПЭИ. С учетом 30-кратного ускорения в последней системе относительно индивидуального раствора ПЭИ величина каталитического эффекта составляет 150 раз. В присутствии нитрата лантана происходит снижение pH раствора до 8-8.5 за счет гидролиза соли. Поэтому результирующий эффект системы ПФ-5-10-(10)/ПЭИ-La(III) по сравнению со щелочным гидролизом фосфоната 2 достигает трех порядков, и кроме того, гидролиз протекает в более мягких условиях.

Влияние размера цикла на агрегационные и каталитические свойства.

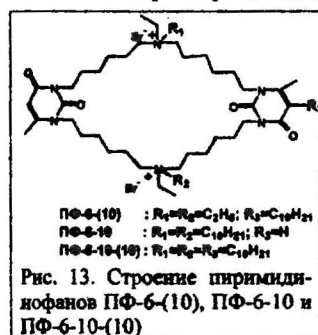


Рис. 13. Структуры пиримидиофанов ПФ-6-(10), ПФ-6-10 и ПФ-6-10-(10)

Кроме макроцикла с пятью метиленовыми группами по обоим сторонам урацилового фрагмента (ПФ-5) изучены амфифильные макроциклы с шестью метиленовыми группами в спейсере (ПФ-6) различной гидрофобности (рис. 13). Можно было ожидать более низких значения ККМ для гоминального аналога ПФ-6-10 (два децильных радикала) по сравнению с болаформным ПАВ ПФ-6-(10) (один децильный радикал). Однако ККМ этих ПАВ одинаковы (рис. 14, табл. 4). Вероятно, когда децильный радикал находится в урациловом фрагменте, происходит сложение гидрофобности этого радикала и гексаметиленовых цепочек цикла. При добавлении ПЭИ наблюдается снижение ККМ обеих систем на порядок (рис. 14), что свидетельствует об образовании смешанных агрегатов с полимером.

Для определения каталитического эффекта ПФ исследована кинетика гидролиза фосфонатов 1 и 2 в растворах макроциклов. Кроме того, кинетические данные могут быть использованы для получения дополнительной информации о структуре агрегатов ПФ. В индивидуальных растворах ПАВ характер влияния мицелл ПФ-6-(10) и ПФ-6-10 на скорость реакции щелочного гидролиза субстратов существенно различается. В растворе ПФ-

6-(10) имеет место ускорение гидролиза гидрофобного фосфоната 2 ( $k_{\text{obs}}/k_w \approx 5.5$  раз) (рис. 15), что является типичным для катионных мицелл и объясняется притяжением гидроксид-ионов к положительно заряженной поверхности агрегатов.

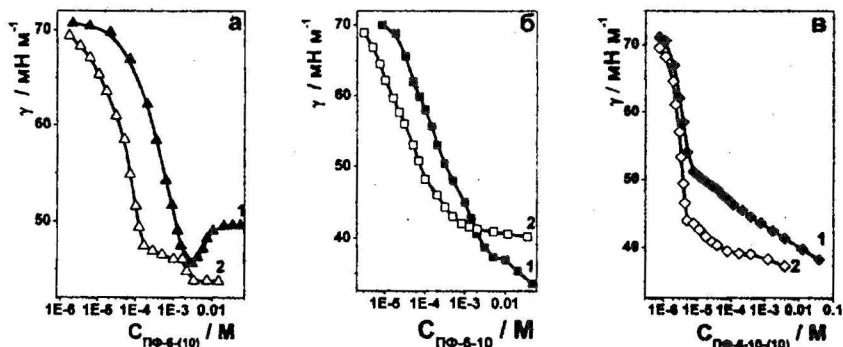


Рис. 14. Изотермы поверхностного натяжения растворов ПФ в отсутствие (1) и в присутствии (2) ПЭИ (0.05 М ПЭИ): ПФ-6-(10) (а); ПФ-6-10 (б); ПФ-6-10-(10) (в); 25°C.

В индивидуальном растворе ПФ-6-10 скорость гидролиза фосфоната 2 не изменяется (рис. 15), что является аномальным эффектом и может свидетельствовать о специфическом строении агрегатов.

Таблица 4. Значения ККМ макроциклических дикатионных ПАВ ПФ-6.

ПАВ	ПФ-6-(10)	ПФ-6-(10)/ПЭИ	ПФ-6-10	ПФ-6-10/ПЭИ	ПФ-6-10-(10)	ПФ-6-10-(10)/ПЭИ
ККМ (мМ)	3	0.2	3	0.3	0.01	0.005

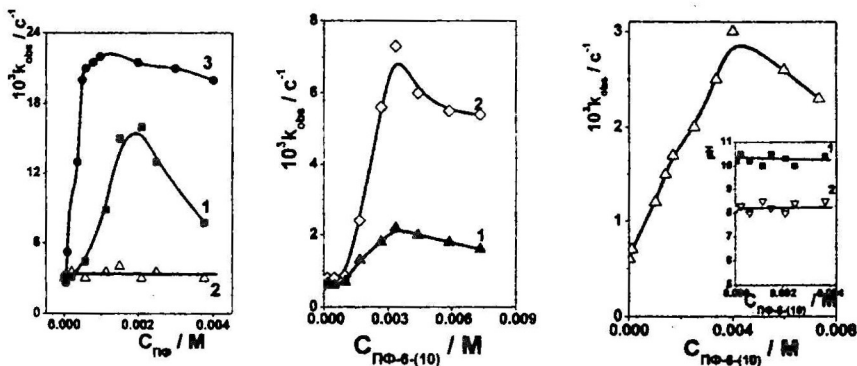


Рис. 15. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфоната 2 от концентрации ПАВ в растворе ПФ-6-(10) (1), ПФ-6-10 (2), ПФ-6-10-(10) (3); 0.001 М NaOH; 25°C.

Рис. 16. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфонатов 1 (1) и 2 (2) от концентрации ПАВ в системе ПФ-6-(10)/ПЭИ; 0.05 М ПЭИ; 25°C.

Рис. 17. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфоната 2 от концентрации ПАВ в системе ПФ-6-(10)/ПЭИ/La(III); 0.05 М ПЭИ; 0.008 М La(III); 25°C. На вставке: Изменение pH в системах ПФ-6-(10)/ПЭИ (1) и ПФ-6-(10)/ПЭИ/La(III) (2) с ростом концентрации ПАВ.



В бинарной системе ПФ-6-(10)/ПЭИ (рис. 16) наблюдается ускорение гидролиза обоих субстратов, каталитический эффект ( $k_{\text{об}}/k_w$ ) составляет ~3.5 и 10 раз для фосфонатов 1 и 2 соответственно. Более высокое ускорение, наблюдаемое для более гидрофобного фосфоната, является типичным эффектом и свидетельствует о значительном вкладе мицеллярного катализа в суммарный эффект. Добавление ионов лантана приводит к значительному снижению pH раствора за счет образования гидроксо-комплексов (рис. 17, вставка). Наблюдается эффективный катализ гидролиза фосфоната 2 ионами лантана, который возрастает в 5 раз с ростом концентрации ПАВ (рис. 17). Суммарный каталитический эффект гидролиза субстрата 2 в тройной системе ПФ-6-(10)/ПЭИ/La(III) по сравнению со щелочным гидролизом фосфоната при pH 8.0 достигает трех порядков. Кинетические данные (рис. 15 и 16) проанализированы с использованием уравнения (2). В индивидуальном растворе ПФ-6-(10) и системе ПФ-6-(10)/ПЭИ основной вклад в каталитический эффект вносит фактор концентрирования реагентов, а фактор микроокружения оказывает негативное влияние ( $F_m < 1$ ) (табл. 5).

Таблица 5. Результаты количественного анализа кинетических данных для гидролиза фосфонатов 1 и 2 в системах на основе ПФ-6-(10) с использованием уравнения (2)

Система (субстрат)	$k_{2,w}, M^{-1}c^{-1}$	$(k_{\text{об}}/k_w)_{\text{max}}$	$K_S, M^{-1}$	$K_{Nu}, M^{-1}$	$k_{2,m}, M^{-1}c^{-1}$	$F_c^*$	$F_m^*$	$F_c \times F_m^*$
ПФ-6-(10) (2)	3.0	4.6	4400	450	0.025	860	0.006	5.3
ПФ-6-(10)/ПЭИ (1)	0.012	12.0	1500	100	0.00024	210	0.023	4.7
ПФ-6-(10)/ПЭИ (2)	0.012	4.1	1000	10	0.004	35	0.36	12.0

Получены из выражения  $k_{\text{об}} = \frac{k_{2,m}}{k_{2,w}} \times \frac{K_S K_{Nu}}{V(K_S + K_{Nu})^2}$ , которое является упрощенной и преоб-

разованной формой уравнения (2);  $k_{\text{об},\text{max}}$  – максимальное значение экспериментальной константы скорости псевдопервого порядка. Первый сомножитель в правой части ( $F_m$ ) характеризует влияние изменения микроокружения реагентов при переносе реакции из водной фазы в мицеллярную, второй ( $F_c$ ) – эффект концентрирования реагентов в мицеллах.

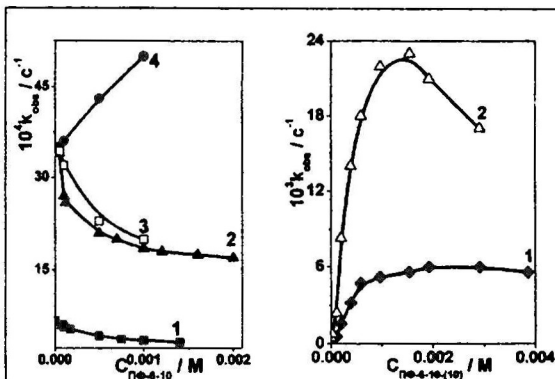


Рис. 18. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфоната 1 в системах ПФ-6-10/ПЭИ (1), ПФ-6-10/ПЭИ/La (2), ПФ-6-10/ПЭИ/ДСН/La (3) и ПФ-6-10/ПЭИ/Тритон-Х-100/La (4); 0.05 М ПЭИ; 0.008 М La(III); 25°C.

Рис. 19. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфонатов 1 (1), 2 (2) в системе ПФ-6-10-(10)/ПЭИ от концентрации ПФ-6-10-(10); 0.05 М ПЭИ; 25°C.

Поскольку индивидуальные растворы ПФ-6-10 не оказывают влияния на скорость гидролиза субстратов (рис. 15), нами изучены смешанные композиции, использование которых позволяет добиваться синергетических эффектов. Были исследованы системы на основе ПФ-6-10 в присутствии добавок анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДСН) и неионного ПАВ Тритон-Х-100 (рис. 18). Индивидуальные растворы ДСН и Тритон-Х-100 замедляют щелочной гидролиз фосфоната 1. В смешанной системе ПФ-6-10/ДСН/ПЭИ наблюдает-

ся ингибирование гидролиза в 3.5 раза, а в системе ПФ-6-10/Тритон-Х-100/ПЭИ – ингибирование гидролиза в 7 раз. То есть во всех случаях происходит подавление каталитического эффекта ПЭИ. Такая инверсия эффекта (катализ/ингибирование) при переходе от раствора ПЭИ к системам ПАВ-ПЭИ может, вероятно, рассматриваться как косвенный аргумент в пользу образования смешанных агрегатов ПАВ-ПЭИ. Наблюдается усиление ингибирующего эффекта в ряду систем ПФ-6-10/ПЭИ < ПФ-6-10/ДСН/ПЭИ < ПФ-6-10/Тритон-Х-100/ПЭИ. Добавление ионов La(III) к раствору ПЭИ приводит к возрастанию константы скорости гидролиза фосфоната 1 в 7 раз и снижению pH раствора до 8-8.5. В системе ПФ-6-10/ПЭИ/La(III) (рис. 18) с ростом концентрации ПФ происходит некоторое снижение константы скорости. Однако суммарный каталитический эффект этой системы по сравнению со щелочным гидролизом фосфоната (pH 8) высок и варьируется в интервале 500-900 в зависимости от концентрации ПФ-6-10.

Одновременное присутствие в молекуле трех децильных радикалов оказывает драматическое влияние на свойства ПФ. Исследования индивидуального раствора ПФ-6-10-(10) и системы ПФ-6-10-(10)/ПЭИ (рис. 14, табл. 4) свидетельствуют об исключительно высокой мицеллообразующей активности данного соединения. Полученные значения ККМ значительно ниже, чем ККМ типичного катионного ПАВ ЦТАБ, а также почти на порядок ниже, чем ККМ соединений ПФ-5-10-(10), ПФ-6(10) и ПФ-6-10. Для гидролиза фосфонатов 1 и 2 в растворе ПФ-6-10-(10), следует отметить субстратную специфичность процесса. В индивидуальном растворе ПАВ отсутствует заметное влияние на щелочной гидролиз менее гидрофобного субстрата 1, а для фосфоната 2 имеет место 7-кратное ускорение процесса. В бинарной системе ПФ-6-10-(10)/ПЭИ имеет место ускорение гидролиза субстратов 1 и 2 в 10 и 50 раз соответственно (рис. 19). Во всех системах наблюдается более значительный эффект для более гидрофобного субстрата, что позволяет говорить о преимущественном вкладе мицеллярного катализа в каталитический эффект. Однако, более низкие константы связывания субстратов в бинарных системах, а также их слабая зависимость от гидрофобности фосфонатов свидетельствуют о наличии конкурентного вклада катализа с участием полимера. Более высокий каталитический эффект бинарной системы по сравнению с индивидуальным раствором ПФ-6-10-(10) связан с возрастанием фактора  $F_m$  почти на порядок в системе ПФ-6-10-(10)/ПЭИ (табл. 6).

Таблица 6. Результаты количественного анализа кинетических данных для гидролиза фосфонатов 1 и 2 в системах на основе ПФ-6-10-(10) в рамках псевдофазной модели с использованием уравнения (2).

Система (субстрат)	$K_S$ , $M^{-1}$	$K_{NII}$ , $(M^{-1})$	$k_{2,m}$ , $(M^{-1}c^{-1})$	$10^3 F_m$	$F_c$	$(k_{obs}/k_w)_{max}$	$F_c \times F_m$
ПФ-6-10-(10) (1)	4400	850	0.24	4.8	1400	6.4	6.4
ПФ-6-10-(10) (2)	8500	6700	0.27	5.1	1400	6.6	6.9
ПФ-6-10-(10) / ПЭИ (1)	2400	120	0.030	42.4	260	10.5	11.0
ПФ-6-10-(10) / ПЭИ (2)	3000	270	0.048	82.5	530	46.9	44.0

Таким образом, размер цикла оказывает значительное влияние на свойства растворов ПФ. При переходе от ПФ-5-10 к ПФ-6-10 наблюдается возрастание ККМ от 0.00085 до 0.003 М, а при переходе от ПФ-5-10-(10) к ПФ-6-10-(10) происходит резкое снижение ККМ от 0.00009 до 0.00001 М. Вероятно, ключевым фактором, определяющим мицеллообразующие свойства ПФ, также как их ациклических аналогов, является наличие углеводородного радикала в урациловом фрагменте, благодаря чему происходит втягивание спейсера в углеводородное ядро агрегатов. Это приводит к увеличению вклада гидрофобного эффекта в свободную энергию мицеллообразования и способствует более компактной упаковке молекул при агрегации. Подобный эффект наблюдается как в случае ПФ-5-

10-(10): снижение ККМ почти на порядок по сравнению с ПФ-5-10 (от 0.00085 М до 0.00009 М), так и в случае ПФ-6-10-(10): снижение ККМ на два порядка (от 0.003 до 0.00001 М). Можно предположить, что введением алкильного радикала в пиримидиновый фрагмент можно контролировать упаковку молекул, в частности, переход от вытянутой к согнутой форме молекулы при агрегации, а также переход от мицеллоподобной к ламеллярной структуре агрегатов.

Особенности морфологии агрегатов ПФ обуславливают различный характер их каталитического эффекта в реакции гидролиза эфиров фосфоновых кислот. ПФ-5-(10), ПФ-6-(10) и ПФ-6-10-(10) демонстрируют типичный эффект катионных ПАВ, ускоряя реакцию в отсутствие и в присутствии ПЭИ. Суммарный каталитический эффект мицеллярных систем на основе ПФ, ПЭИ и ионов лантана по сравнению со щелочным гидролизом субстратов достигает трех порядков.

Варьирование не только количества метиленовых цепочек в спейсере, но и числа пиримидиновых фрагментов приводит к драматическому изменению свойств организованных растворов. Наличие в молекуле ПФ трех урациловых фрагментов, соединенных пятью метиленовыми цепочками, и заряженных атомов азота в урациловом цикле приводит к снижению его растворимости и определяет специфику агрегации. В системе вода-ДМФА установлено формирование крупных агрегатов в микромасштабном диапазоне, снижение дзета потенциала частиц и температурно-зависимое гелеобразование.

#### Влияние природы спейсера на агрегационные и каталитические свойства ПАВ

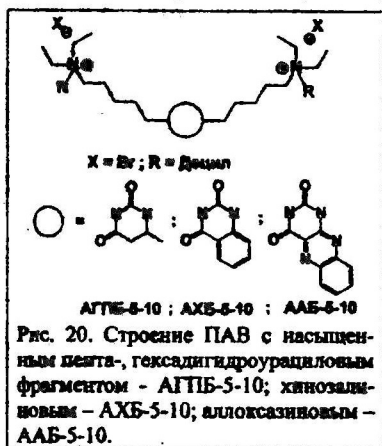


Рис. 20. Структура ПАВ с насыщенным пента-, гексагидроурациловым фрагментом - АГПБ-5-10; хинозалиновым - АХБ-5-10; аллоксазининовым - ААБ-5-10.

Замена в спейсере урацилового фрагмента на неароматический дигидроурациловый (АГПБ-5-10), хинозалиновый (АХБ-5-10) и аллоксазининовый (ААБ-5-10) фрагменты позволяет проанализировать влияние ароматичности на агрегационные и каталитические свойства дикатионных амфифилов (рис. 20). Методом тензиометрии была изучена мицеллообразующая способность молекул АГПБ-5-10 как в индивидуальной, так и в бинарной системах, ККМ равны 0.005 М и 0.0009 М, соответственно (рис. 21, табл. 7). По сравнению с АПБ-5-10, содержащим ненасыщенный фрагмент (ККМ = 0.0025 М), для АГПБ-5-10 наблюдается повышение ККМ. Дальнейшее увеличение ароматичности этого фрагмента спейсера (переход к двойному и тройному ароматическому циклу) оказывает меньшее влияние: для АХБ-5-10 и ААБ-5-10 ККМ одинакова и составляет ~0.002 М

(рис. 22, 23, табл. 7). Вероятно, в данном случае играет роль не столько ароматичность циклического фрагмента в спейсере, сколько его размер. Как правило, молекулярная масса ПЭИ не оказывает влияния на характер взаимодействия с катионными ПАВ. В случае АХБ-5-10, согласно данным о снижении ККМ, для ПЭИ с молекулярной массой 25000 (ПЭИ<sub>25</sub>) взаимодействие не наблюдается, в то время как с ПЭИ<sub>50</sub> отмечено высокое сродство компонентов (рис. 22).

Таблица 7. Значения ККМ ациклических дикатионных ПАВ с варьируемым спейсером.

ПАВ	АГПБ-5-10	АГПБ-5-10/ПЭИ	АХБ-5-10	АХБ-5-10/ПЭИ <sub>25</sub>	АХБ-5-10/ПЭИ <sub>50</sub>	ААБ-5-10
ККМ (мМ)	5	0.9	1.5	1	0.2	2

Для ААБ-5-10 в отличие от его аналогов АХБ-5-10, АГПБ-5-10 и АПБ-5-10, наблюдается снижение pH растворов с увеличением концентрации (рис. 24). Вероятнее всего та-

кое поведение связано со спецификой морфологии агрегатов ААБ-5-10. Степень связывания противоионов ( $\beta$ ), определенная при помощи бром-селективного электрода, не превышает 30 процентов, что свидетельствует о высоком поверхностном заряде мицеллы. Это может приводить к поляризации вплоть до ионизации молекул воды в сольватных оболочках головных групп и подкислению растворов.

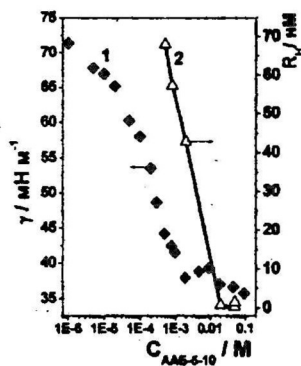
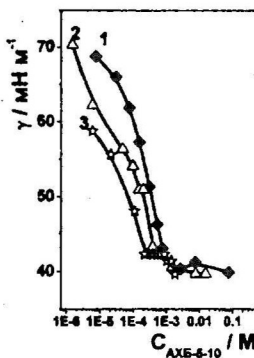
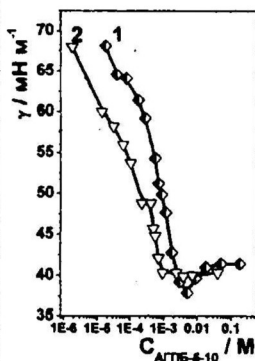


Рис. 21. Изотермы поверхностного натяжения индивидуального раствора АГПБ-5-10 (1) и бинарной системы АГПБ-5-10/ПЭИ (2); 0,05 М ПЭИ, 25°C.

Рис. 22. Изотермы поверхностного натяжения индивидуальных растворов АХБ-5-10 (1) и бинарных АХБ-5-10/ПЭИ<sub>25</sub> (2), АХБ-5-10/ПЭИ (3); 0,05 М ПЭИ, 25°C.

Рис. 23. Зависимость поверхностного натяжения (1) и среднего гидродинамического радиуса (2) от концентрации ААБ-5-10; 25°C.

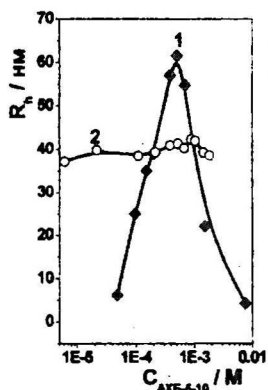
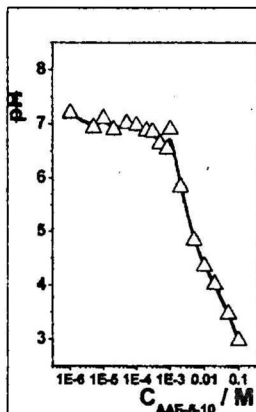


Рис. 24. Зависимость значения pH растворов ААБ-5-10 от концентрации ААБ-5-10; 25°C.

Рис. 25. Зависимость среднего гидродинамического радиуса в системах АХБ-5-10/ПЭИ<sub>25</sub> (1) и АХБ-5-10/ПЭИ (2) от концентрации ПАВ; 0,05 М ПЭИ; 25°C.

Методами ЯМР-самодиффузии и динамического рассеяния света определен размер агрегатов. Согласно данным  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии, эффективный радиус индивидуальных агрегатов АХБ-5-10 возрастает с увеличением концентрации ПАВ с 2.1 (0.03 М) до 4.4 нм (0.1 М). Методом динамического светорассеяния установлен экстремальный характер концентрационной зависимости среднего гидродинамического радиуса частиц в бинарных системах АХБ-5-10/ПЭИ<sub>25</sub>. С увеличением концентрации АХБ-5-10 до области ККМ наблюдается увеличение размера частиц ( $R_h$ , 60 нм) (рис. 25), а затем происходит возвращение радиуса к исходному значению. Эти результаты отражают изменение эффективного размера агрегатов и позволяют говорить, что в концентрационной области, соответствующей формированию смешанных структур ПАВ-полимер, происходит возрастание вклада крупных агрегатов. Исследование систем на основе ААБ-5-

10 методом динамического светорассеяния показало симбатное изменение поверхностного натяжения и среднего гидродинамического радиуса (рис. 23). Уменьшение гидродинамического радиуса с увеличением концентрации может отражать изменение морфологии агрегатов, в частности, переход от ламеллярной упаковки молекул ПАВ (открытая модель ассоциации) к мицеллоподобным структурам (закрытая модель ассоциации).

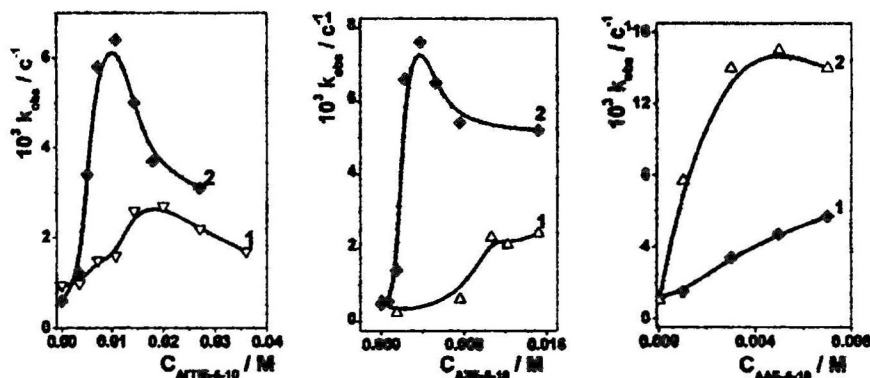


Рис. 26 Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфонатов 1 (1), 2 (2) в бинарной системе АГПБ-5-10/ПЭИ от концентрации АГПБ-5-10; 0,05 М ПЭИ; 25°C.

Рис. 27. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфонатов 1 (1), 2 (2) в системе АХБ-5-10/ПЭИ<sub>25</sub> от концентрации АХБ-5-10; 0,05 М ПЭИ; 25°C.

Рис. 28. Зависимость наблюдаемой константы скорости гидролиза фосфонатов 1 (1), 2 (2) в системе ААБ-5-10/ПЭИ<sub>25</sub> от концентрации ААБ-5-10; 0,05 М ПЭИ; 25°C.

В рамках кинетического эксперимента измерена кинетика гидролиза фосфонатов 1 и 2 в мицеллярных растворах дикатионных ПАВ при варьировании природы спейсера. Для АГПБ-5-10 показана субстратная специфичность в отношении более гидрофобного фосфоната 2 как в индивидуальных растворах АГПБ-5-10, так и в бинарной системе АГПБ-5-10/ПЭИ (максимальное ускорение в обеих системах составило от 2 до 10 раз для фосфонатов 1 и 2 соответственно) (рис. 26).

Хотя в случае АХБ установлено незначительное влияние индивидуальной системы (ингибирование гидролиза 1 в 2 раза, и ускорение гидролиза 2 в 3 раза), следует отметить ярко выраженную субстратную специфичность: избирательное ускорение реакции только одного субстрата. В бинарной системе АХБ-5-10/ПЭИ<sub>25</sub> (рис. 27) также наблюдается специфичность действия, которая выражается в величине максимального ускорения в 16 раз для фосфоната 2 и в 5 раз для фосфоната 1 по сравнению с реакцией в отсутствие ПЭИ<sub>25</sub>. В этом случае инверсии эффектов не происходит. Система АХБ-5-10/ПЭИ не оказывает влияния на гидролиз фосфонатов.

Исследование влияния индивидуального раствора ААБ-5-10 и бинарной системы ААБ-5-10/ПЭИ<sub>25</sub> (рис. 28) на реакцию гидролиза эфиров фосфоновых кислот 1, 2 показало субстратную специфичность в отношении более гидрофобного субстрата 2. В индивидуальных мицеллах наблюдается ускорение гидролиза фосфоната 2 примерно в 7 раз и двукратное ингибирование гидролиза субстрата 1. В бинарной системе ААБ-5-10/ПЭИ<sub>25</sub> наблюдается каталитический эффект по отношению к обоим субстратам, но ускорение гидролиза более гидрофобного субстрата 2 выше, чем 1 (в 15 и 5 раз соответственно).

Таким образом, увеличение ароматичности спейсера вносит специфику в проявление агрегационных и каталитических свойств дикатионных амфифилов. И если на количественном уровне влияние не так существенно (изменение  $\sigma$  и  $\zeta$  КМ практически не заметны),

то на качественном уровне оно значительно. Вероятно, изменяется как характер агрегатов, так и взаимодействие ПАВ с другими компонентами систем (избирательность по отношению к ПЭИ и снижение pH в растворах ААБ-5-10). Кроме того, в растворах АПБ-5-10, АГПБ-5-10, АХБ-5-10 наблюдается выраженная субстратная специфичность: ускорение реакции гидролиза фосфоната 2, и слабое ускорение, отсутствие влияния или ингибирование гидролиза фосфоната 1.

#### Основные результаты и выводы:

1. Впервые проведена оценка мицеллообразующей способности, размера и свойств агрегатов новых дикатионных пиримидинсодержащих ПАВ при систематическом варьировании их химической структуры. Показано, что в зависимости от строения ПАВ значительное критическое концентрации мицеллообразования может отличаться в 500 раз. Изучено влияние добавок гидрофильного полимера полиэтиленimina на агрегацию пиримидинсодержащих ПАВ. Установлено снижение критической концентрации агрегации до 20 раз при переходе от индивидуальных растворов пиримидинсодержащих ПАВ к бинарным системам ПАВ-полиэтиленимин.

2. Повышение мицеллообразующей способности (снижение критической концентрации мицеллообразования) происходит: при переходе от болаформных к геминальным ПАВ; при введении углеводородного радикала в пиримидиновый фрагмент; при переходе от ациклических к макроциклическим ПАВ; при переходе от бромид- к тозилат-ионам, при увеличении протяженности ароматической системы спейсера; агрегация происходит более эффективно в растворах болаамфилов по сравнению с классическими ПАВ. Ключевым фактором, определяющим агрегационную активность пиримидинсодержащих ПАВ, является наличие алкильного радикала в составе спейсера. Присутствие в молекуле пиримидинофанов трех ароматических фрагментов приводит к формированию крупных агрегатов в микромасштабном диапазоне и температурно-зависимому гелеобразованию.

3. Показано снижение pH в мицеллярных растворах ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования. Совокупность данных о свойствах агрегатов, полученных методами ЯМР-спектроскопии, потенциометрии с использованием бром-селективного электрода, динамического светорассеяния, позволяют предположить, что причиной аномального подкисления раствора является стерическая загруженность в области головных групп и рыхлая упаковка молекул, обуславливающие высокий поверхностный заряд мицелл и поляризацию молекул воды в сольватных оболочках головных групп.

4. Количественно охарактеризованы факторы каталитического действия мицелл пиримидинсодержащих ПАВ в реакции переноса фосфорильной группы. Показано, что наряду с высоким каталитическим эффектом, превышающим влияние обычных ПАВ, выявлено аномальное замедление реакции в некоторых системах. Катализ в отличие от аномального ингибирования наблюдается при переходе от болаформного к геминальным ПАВ, при введении углеводородного радикала в пиримидиновый фрагмент и при переходе от тозилат- к бромид-ионам.

5. Установленная взаимосвязь между строением ПАВ и их агрегационной и каталитической активностью использована для направленного создания нанореакторов на основе пиримидинофанов. Путем поэтапного наращивания каталитического эффекта сформирована супрамолекулярная композиция ПФ/ПЭИ/La(III), обеспечивающая ускорение более 3 порядков за счет комплексного механизма каталитического действия, включающего вклад мицеллярного, полимерного и гомогенного катализа.

#### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Валеева Ф.Г., Захаров А.В., Воронин М.А., Захарова Л.Я., Кудрявцева Л.А., Исайкина О.Г., Калинин А.А., Мамедов В.А. *Каталитический эффект супрамолекулярной системы на основе катионного ПАВ и моноподандов в реакции нуклеофильного замещения эфиров кислот фосфора* // Изв. Ан. Сер.хим. - 2004. - №7. - С. 1504-1511.



2. Zakharova L.Ya., Semenov V.E., Voronin M.A., Valeeva F.G., Ibragimova A.R., Giniyatullin R.Kh., Chernova A.V., Kharlamov S.V., Kudryavtseva L.A., Latypov Sh.K., Reznik V.S., Kononov A.I. *Nanoreactors based on amphiphilic uracilophanes: the self-organization and the reactivity study* // **J. Phys. Chem. B.** – 2007. – V. 111. – P. 14152-14162.
3. Zakharova L.Ya., Semenov V.E., Voronin M.A., Valeeva F.G., Giniyatullin R.Kh., Kudryavtseva L.A., Reznik V.S., Kononov A.I. *Supramolecular catalytic systems based on dimeric pyrimidinic surfactants and polyethyleneimine* // **Mendeleev commun.** – 2008. – №3. – P. 158-160.
4. Zakharova L.Ya., Syakaev V.V., Semenov V.E., Voronin M.A., Valeeva F.G., Ibragimova A.R., Bilalov A.V., Giniyatullin R.Kh., Latypov Sh.K., Reznik V.S., Kononov A.I. *New self-assembling systems based on bola-type pyrimidinic surfactants* // **J. Colloid Interface Sci.** – 2010. – V. 342. – P. 119-127.
5. Воронин М.А., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я., Семенов В.Э., Резник В.С. *Супрамолекулярные системы на основе полиэтиленimina и пиримидинсодержащих болаамфифилов с различным противоионами* // Физико-химия полимеров: Синтез, свойства, применение: Сб. науч. тр. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. Вып. 15. – С. 302.
6. Ибрагимова, А.Р. Каталитический эффект прямых и обращенных микроэмульсий в реакциях гидролиза эфиров кислот фосфора / А. Р. Ибрагимова, А. В. Захаров, М. А. Воронин // IV Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»: Тез. докл. – Саратов. – 2003. – С. 70.
7. Воронин, М.А. Супрамолекулярные каталитические системы на основе макроциклов и полимеров / М. А. Воронин, Ф. Г. Валеева, Л. Я. Захарова, Л. А. Кудрявцева, В. Э. Семенов, В. С. Резник // Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Тез. докл. – Яльчик. – 2007. – С. 18.
8. Воронин, М.А. Самоорганизация болаформных пиримидинсодержащих ПАВ в водных растворах. Влияние природы противоионов / М. А. Воронин, Ф. Г. Валеева, Л. Я. Захарова, В. Э. Семенов, В. С. Резник // Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»: Тез. докл. – Яльчик. – 2008. – С. 45.
9. Voronin, M.A. Supramolecular catalytic systems based on amphiphilic uracilophanes / M. A. Voronin, L. Ya. Zakharova, V. E. Semenov, V. S. Reznik, A. I. Kononov // IV International Summer School "Supramolecular systems in chemistry and biology": Abstracts. - Tuapse – 2008. – P. 87.
10. Voronin, M.A. Supramolecular systems based on amphiphilic pyrimidinophanes. The structural effects on the aggregative and catalytic properties / M. A. Voronin, L. Ya. Zakharova, F. G. Valeeva, V. E. Semenov, V. S. Reznik // XVII Международная конференция по химической термодинамике в России RCST: Тез. докл. – Казань. – 2009. – С. 128.
11. Воронин, М.А. Димерные ПАВ с гетероароматическим спейсером- новые строительные блоки для формирования супрамолекулярных катализаторов / М.А. Воронин, А.Р. Ибрагимова, Ф.Г. Валеева, Л.Я. Захарова, В.С. Резник // VII Международная научная конференция по лиотропным жидким кристаллам и наноматериалам совместно с симпозиумом «Успехи в изучении термотропных жидких кристаллов» (V Чистяковские чтения): Тез. докл. – Иваново. – 2009. – С. 108.
12. Voronin, M.A. New cationic болаamphiphilic compounds with uracyl fragment in spacer / M.A. Voronin, L.Ya. Zakharova, F.G. Valeeva, D.R. Gabdrakhmanov, V.E. Semenov, R.Kh. Giniyatullin, V.S. Reznik // V International symposium "Design and synthesis of supramolecular architectures": Abstracts. – Kazan. – 2009. – P. 140.
13. Валеева, Ф.Г. Взаимосвязь структуры и каталитической активности наноразмерных ансамблей на основе амфифильных пиримидинсодержащих соединений / Ф.Г. Валеева, М.А. Воронин, Л.Я. Захарова, В.Э. Семенов, В.С. Резник // Всероссийская конференция по органической химии: Тез. докл. – Москва. – 2009. – С. 121.

Отпечатано в ООО «Печатный двор».  
г. Казань, ул. Журналистов, 1/16, оф. 207  
Тел: 272-74-59, 541-76-41, 541-76-51.  
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.  
Выдана Поволжским межрегиональным  
территориальным управлением МПТР РФ.  
Подписано в печать 26.02.2010 г. Печ.л. 1,1  
Заказ № К-6851. Тираж 120 экз. Формат 60x84 1/16.  
Бумага офсетная. Печать - ризография.